ضمیمہ کے مشمولات (SUPPLEMENTARY MATERIAL)

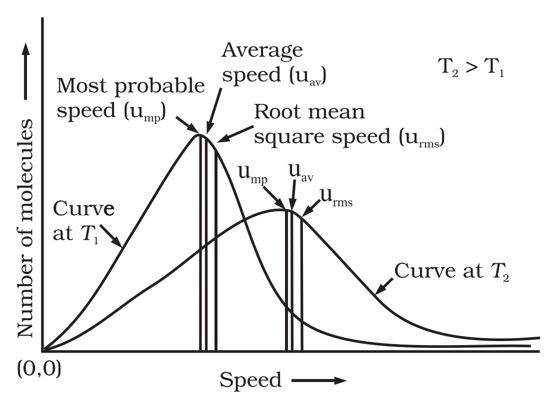
اکائی V : مادہ کی حالتیں

5.7 حرکی توانائی اور سالماتی رفتاریں

گیسوں کے سالمات مسلسل طور پر حرکت میں رہتے ہیں۔ حرکت کے دوران وہ ایک دوسرے سے ٹکراتے رہتے ہیں اور ساتھ ہی برتن کی دیواروں سے بھی متصادم رہتے ہیں۔ نتیجتاً ان کی چال/ رفتار اور توانائی کی باز تقسیم میں تبدیلی آجاتی ہے۔ لہٰذا کسی بھی لمحہ میں گیس کے سبھی سالمات کی چال اور توانائی یکساں نہیں ہوتی۔ اس طرح، ہم سالمات کی صرف اوسط چال ہی معلوم کر سکتے ہیں۔ اگر نمونے میں سالمات کی تعداد n اور ان کی انفرادی رفتاریں u_1، u_2، ......u_n ہیں تو سالمات کی اوسط چال (رفتار) u_{av} کی تحسیب مندرجہ ذیل طریقے سے معلوم کی جاسکتی ہے۔

$$u_{av} = \frac{u_1 + u_2 + \ldots\ldots\ldots u_n}{n}$$

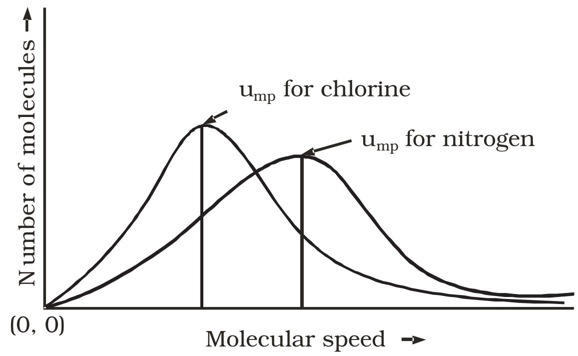
میکس ویل اور بولٹز مین یہ ثابت کر چکے ہیں کہ سالماتی رفتاروں کی



شکل **A(1)** : رفتاروں کا میکس ویل- بولٹز مین بٹائو

حقیقی تقسیم کا انحصار گیس کے درجۂ حرارت اور سالماتی کمیت پر ہوتا ہے۔ مخصوص رفتار کے حامل سالمات کی تعداد معلوم کرنے کے لیے میکس ویل نے ایک فارمولا اخذ کیا۔ شکل A(1) میں دو مختلف درجۂ ہائے حرارت T_1 اور T_2 پر (T_2 کی قدر T_1 سے زیادہ ہے) سالمات کی تعداد اور سالماتی رفتار کے مابین کھینچا گیا گراف دکھایا گیا ہے۔ گراف میں دکھائی گئی رفتاروں کی تقسیم (بٹاؤ) کو رفتاروں کا میکس ویل-بولٹز مین بٹاؤ کہا جاتا ہے۔

جن کی رفتار بہت زیادہ ہے اور ان سالمات کی بھی جن کی چال بہت کم ہے۔ منحنی میں ازحد خمیدگی زیادہ سے زیادہ سالمات کی چال کو ظاہر کرتی ہے۔ اس چال کو **اغلب ترین چال** (Most probable speed) کہتے ہیں اسے u_{mp} سے ظاہر کرتے ہیں۔ یہ سالمات کی اوسط چال کے بہت زیادہ نزدیک ہے۔ درجۂ حرارت میں اضافہ کے ساتھ ساتھ اغلب ترین چال میں بھی اضافہ ہوجاتا ہے۔ ساتھ ہی اونچے درجۂ حرارت پر چال بٹاؤ منحنی بھی کشادہ ہوجاتا ہے۔ منحنی کا کشادہ ہونا اس بات کو ظاہر کرتا ہے کہ بہت زیادہ رفتار سے حرکت کرنے والے سالمات کی تعداد میں اضافہ ہوا ہے۔ چال بٹاؤ کا انحصار سالمات کی کمیت پر ہوتا ہے۔ اسی درجۂ حرارت پر زیادہ کمیت والے گیسی سالمات کی چال کم کمیت والے سالمات کی چال سے کم ہوتی ہے۔ مثلاً ایک ہی درجۂ حرارت پر ہلکے نائٹروجن سالمات بھاری کلورین سالمات کے مقابلے زیادہ تیزی سے حرکت کرتے ہیں۔ لہٰذا کسی بھی دیے ہوئے درجۂ حرارت پر نائٹروجن سالمات کی اغلب ترین چال کی قدر کلورین سالمات کے مقابلے زیادہ ہوتی ہے۔ شکل A(2) میں دیے ہوئے کلورین اور نائٹروجن کے سالماتی چال بٹاؤ منحنی کو دیکھیے۔ حالانکہ ایک مخصوص درجۂ حرارت پر سالمات کی انفرادی چال میں تبدیلی واقع ہورہی ہے جب کہ چالوں کا بٹاؤ ایک ہی رہتا ہے۔



شکل **A (2)**: 300K پرکلورین اور نائٹروجن کے لیے سالماتی چالوں کا بٹاؤ

ہم جانتے ہیں کہ کسی ذرہ کی توانائی کو مندرجہ ذیل عبارت کے ذریعے ظاہر کیا جاتا ہے۔

$$\text{Kinetic Energy} = \frac{1}{2}mu^2$$

لہٰذا، اگر ہم خط مستقیم میں کسی گیسی ذرہ کی حرکت کے لیے اوسط تغیر پذیر حرکی توانائی $\frac{1}{2}m\overline{u^2}$ معلوم کرنا چاہتے ہیں تو ہمیں تمام سالمات کی چالوں کے مربع کی اوسط قدر $\overline{u^2}$ درکار ہوگی۔ اسے مندرجہ ذیل طریقے سے ظاہر کیا جاتا ہے:

$$\overline{u^2} = \frac{u_1^2+u_2^2+.........u_n^2}{n}$$

اوسط مربع چال گیسی سالمات کی اوسط حرکی توانائی کی براہِ راست پیائش ہے۔ اگر ہم چالوں کے مربع کے اوسط کا جذرالمربع لیتے ہیں تو ہمیں چال کی ایک ایسی قدر حاصل ہوتی ہے جو اغلب ترین چال اور اوسط چال سے مختلف ہوتی ہے۔ اس چال کو جذر اوسط مربع (Root means square) چال کہتے ہیں اور اسے مندرجہ ذیل عبارت کی شکل میں ظاہر کیا جاتا ہے:

$$u_{rms} = \sqrt{\overline{u^2}}$$

جذر اوسط مربع چال، اوسط چال اور اغلب ترین چال کا ایک دوسرے سے مندرجہ ذیل رشتہ ہے۔

$$u_{rms} > u_{av} > u_{mp}$$

تینوں چالوں کے درمیان نسبت ذیل میں دی گئی ہے:

$$u_{mp} : u_{av} : u_{rms} : : 1 : 1.128 : 1.224$$

اکائی VI حرحرکیات (Thermodynamics)

6.5 (e) ڈائی لیوشن کی اینتھالپی

یہ مانا جاتا ہے کہ کسی محلول کی اینتھالپی، مستقل درجۂ حرارت اور دباؤ پر محلل کی مخصوص مقدار میں منحل کی مخصوص مقدار کے اضافے سے وابستہ اینتھالپی تبدیلی ہے۔ اس دلیل کا اطلاق معمولی سی ترمیم کے ساتھ کسی بھی منحل پر کیا جاسکتا ہے۔ گیسی ہائڈروجن کلورائڈ کے ایک مول کو پانی کے 10 مول میں حل کرنے کے لیے اینتھالپی تبدیلی کو مندرجہ ذیل مساوات کے ذریعے ظاہر کیا جاتا ہے۔ آسانی کے لیے ہم پانی کی جگہ .aq علامت کا استعمال کریں گے۔

$$HCl(g) + 10\ aq. \rightarrow HCl.10\ aq. \quad \Delta H = -69.01\ kJ\ /\ mol$$

آیئے اینتھالپی تبدیلیوں کے مندرجہ ذیل سیٹ پر غور کریں۔

$$\text{(S-1)}\ HCl(g) + 25\ aq. \rightarrow HCl.25\ aq. \quad \Delta H = -72.03\ kJ\ /\ mol$$

$$\text{(S-2)}\ HCl(g) + 40\ aq. \rightarrow HCl.40\ aq. \quad \Delta H = -72.79\ kJ\ /\ mol$$

$$\text{(S-3)}\ HCl(g) + \infty\ aq. \rightarrow HCl.\ \infty\ aq. \quad \Delta H = -74.85\ kJ\ /\ mol$$

ΔH کی قدریں محلل کی مقدار پر محلول کی اینتھالپی کے عمومی انحصار کو ظاہر کرتی ہیں۔ استعمال ہونے والے محلل کی مقدار میں جیسے جیسے اضافہ ہوتا جاتا ہے محلول کی اینتھالپی ایک تجدیدی قدر کو پہنچ جاتی ہے ہائڈروکلورک ایسڈ کے لیے ΔH کی یہ قدر مذکورہ بالا مساوات (S – 3) میں دی گئی ہے۔

اگر ہم مذکورہ بالا مساوات کے سیٹ میں پہلی مساوات (S - 1) کو دوسری مساوات میں سے گھٹاتے ہیں تو مندرجہ ذیل نتیجہ حاصل ہوتا ہے۔

$$HCl.25\ aq. + 15\ aq. \rightarrow HCl.40\ aq.$$

$$\Delta H = [-72.79 - (-72.03)]\ kJ/mol = -0.76\ kJ/mol$$

ΔH کی یہ قدر (–0.76 kJ/mol) ڈائی لیوشن کی اینتھالپی ہے۔

یہ حرارت کی وہ مقدار ہے جو اطراف سے اس وقت حاصل کی جاتی ہے جب محلول میں اضافی محلل ملایا جاتا ہے۔محلول کی ڈائی لیوشن کی اینتھالپی کا انحصار محلول کے اصل ارتکاز اور ملائے جانے والے محلل کی مقدار پر ہوتا ہے۔

6.6 (c) اینٹراپی اور حرحرکیات کا دوسرا کلیہ

ہم جانتے ہیں کہ آئسولیٹڈ نظام کے لیے توانائی کی تبدیلی مستقل رہتی ہے۔لہٰذا اس قسم کے نظام میں، اینٹراپی میں ہونے والا اضافہ خودبخود ہونے والی تبدیلی کی فطری سمت ہے۔ درحقیقت، یہ حرحرکیات کا دوسرا قانون (کلیہ) ہے۔حرحرکیات کے پہلے قانون کی ہی طرح دوسرے قانون کو بھی کئی طریقوں سے بیان کیا جاسکتا ہے۔حرحرکیات کا دوسرا قانون اس بات کی وضاحت کرتا ہے کہ ازخود حرارت زا تعاملات اتنے عام کیوں ہیں۔حرارت زا تعاملات میں تعامل کے ذریعے خارج ہونے والی حرارت اطراف کی بے ترتیبی میں اضافہ کر دیتی ہے اور مجموعی اینٹراپی تبدیلی مثبت ہوتی ہے جو تعامل کو خودبخود واقع ہونے والا بنا دیتی ہے۔

6.6 (d) مطلق اینٹراپی اور حرحرکیات کا تیسرا قانون

کسی شے کے سالمات یا تو خط مستقیم میں یا پھر کسی بھی سمت میں حرکت کر سکتے ہیں۔ یہ ایک لٹو کی طرح حرکت کرتے ہیں اور سالمات کے بانڈ میں کھنچاؤ اور دباؤ پیدا ہوتا ہے۔ سالمہ کی یہ حرکات بالترتیب تغیر پذیر (Translational)، گردشی (Rotational) اور اہتزازی حرکات کہلاتی ہیں۔ جب نظام کے درجۂ حرارت میں اضافہ ہوتا ہے تو یہ حرکات شدت اختیار کر لیتی ہیں اور اینٹراپی میں اضافہ ہو جاتا ہے۔ دوسری طرف جب درجۂ حرارت میں کمی آتی ہے تو اینٹراپی گھٹنے لگتی ہے۔کسی بھی خالص کرسٹلی شے کی اینٹراپی اس وقت صفر ہو جاتی ہے جب اس کا درجۂ حرارت مطلق صفر کو پہنچ جاتا ہے۔ یہ حرحرکیات کا تیسرا قانون ہے۔اس کی وجہ یہ ہے کہ مطلق صفر پر کرسٹل میں مکمل ترتیب پائی جاتی ہے۔ یہ بیان صرف خالص کرسٹلی ٹھوسوں تک ہی محدود ہے کیونکہ نظریاتی دلائل اور عملی ثبوت یہ ظاہر کرتے ہیں کہ محلولوں اور انتہائی ٹھنڈی (Super Coled) رقیق اشیا کی اینٹراپی OK پر صفر نہیں ہوتی۔ تیسرے قانون کی اہمیت اس حقیقت میں پوشیدہ ہے کہ اس کے ذریعے صرف حرارتی اعداد وشمار سے خالص شے کی اینٹراپی کی مطلق قدروں کا حساب لگایا جاسکتا ہے۔ معیاری اینٹراپی کا استعمال ہیس (Hess) کے کلیہ کی قسم کی تحسیبات کے ذریعے معیاری اینٹراپی تبدیلی کی پیائش کے لیے کیا جاتا ہے۔

اکائی VII توازن

7.12.1 بفرمحلول کی تیاری

pK_a، pK_b اور توازن مستقلہ کی معلومات ہمیں معلوم pH کا بفرمحلول تیار کرنے میں مددگار ثابت ہوتی ہے۔

تیزابی بفرمحلول کی تیاری

تیزابی pH کا بفرمحلول تیار کرنے کے لیے ہم کمزور تیزاب اور قوی اساس میں بنائے گئے اس کے نمک کا استعمال کرتے ہیں۔ہم pH، کمزور تیزاب کے توازن مستقلہ K_a نیز کمزور تیزاب اور اس کے جفتہ اساس کے ارتکاز کی نسبت کے مابین رشتہ قائم کرتے ہوئے ایک مساوات کی تشکیل کرتے ہیں۔ ایک عام معاملے میں جہاں کمزور تیزاب HA پانی میں آیونائز ہو جاتا ہے:

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

جس کے لیے ہم مندرجہ ذیل عبارت لکھ سکتے ہیں:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

عبارت کو ازسرنو مرتب کرنے پر

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

دونوں طرف لوگارتم لینے اور ارکان کو ازسرنو ترتیب دینے پر

$$pK_a = pH - \log \frac{[A^-]}{[HA]}$$

یا $$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad (A\text{-}1)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{Conjugate base}, A^-]}{[\text{Acid}, HA]} \quad (A\text{-}2)$$

عبارت (A-2) ہینڈرسن-ہیسل باخ (Henderson-Hasselbalch) مساوات کہلاتی ہے۔

مقدار $\frac{[A^-]}{[HA]}$ تیزاب کے جفتہ اساس (این آین) اور آمیزہ میں موجود تیزاب کے ارتکاز کی نسبت ہے۔ چونکہ تیزاب ایک کمزور قسم کا تیزاب ہے لہٰذا اس کا آیونائزیشن بہت ہی کم ہوتا ہے اور [HA] کا ارتکاز بفر بنانے کی غرض سے لیے گئے تیزاب کے ارتکاز کا فرق اتنا کم ہوتا ہے کہ اسے نظر انداز کیا جا سکتا ہے۔ علاوہ ازیں زیادہ تر جفتہ اساس، $[A^-]$ تیزاب کے نمک کے آیونائزیشن سے حاصل ہوتے ہیں۔ لہٰذا جفتہ اساس کے ارتکاز اور نمک کے ارتکاز میں اتنا کم فرق ہوتا ہے کہ اسے نظر انداز کیا جا سکتا ہے۔ اس طرح تعامل (A^{-2}) مندرجہ ذیل شکل کا ہوگا۔

$$pH = pK_a + \log\frac{[Salt]}{[Acid]}$$

مساوات (A-1) میں، اگر $[A^-]$ کا ارتکاز [HA] کے ارتکاز کے مساوی ہے تو $pH = pK_a$ ہے کیونکہ log 1 کی قدر صفر ہوتی ہے۔ اس طرح، اگر ہم تیزاب اور نمک (جفتہ اساس) کا مولر ارتکاز ایک ہی لیتے ہیں تو بفر محلول کا pH تیزاب کے pK_a کے مساوی ہوگا۔ لہٰذا مطلوبہ pH کا بفر محلول تیار کرنے کے لیے ہم ایسے تیزاب کا انتخاب کرتے ہیں جس کا pK_a مطلوبہ pH کے قریب ترین ہو۔ ایسٹک ایسڈ کی pK_a قدر 4.76 ہے، اس لیے ایسٹک ایسڈ اور سوڈیم ایسیٹیٹ کا مساوی مولر ارتکاز لے کر بنائے گئے بفر محلول کی pH قدر تقریباً 4.76 ہوگی۔

کمزور اساس اور اس کے جفتہ تیزاب سے بنائے گئے بفر محلول کا اسی طرح تجزیہ کرنے پر مندرجہ ذیل نتیجہ حاصل ہوگا:

$$\text{(A-3)}\quad pOH = pK_b + \log\frac{[\text{Conjugate acid}, BH^+]}{[\text{Base}, B]}$$

بفر محلول کی pH قدر کو مساوات $pH + pOH = 14$ کا استعمال کر کے معلوم کیا جا سکتا ہے۔

ہم جانتے ہیں کہ $pH + pOH = pK_w$ اور $pK_a + pK_b = pK_w$۔ ان قدروں کو مساوات (A-3) میں رکھنے پر مندرجہ ذیل مساوات حاصل ہوگی:

$$pK_w - pH = pK_w - pK_a + \log\frac{[\text{Conjugate acid}, BH^+]}{[\text{Base}, B]}$$

یا

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{Conjugate acid}, BH^+]}{[\text{Base}, B]} \quad \text{(A-4)}$$

اگر اساس اور اس کے جفتہ تیزاب (کیٹ آین) کا مولر ارتکاز یکساں ہے تو بفر محلول کی pH قدر اساس کی pK_a قدر کے مساوی ہوگی۔ امونیا کی pK_a قدر 9.25 ہوتی ہے، لہٰذا ایسا محلول تیار کرنے کے لیے، جس کی pH قدر 9.25 ہے، یکساں مولر ارتکاز والے امونیا اور امونیم کلورائڈ محلول کا استعمال کیا جا سکتا ہے۔ امونیم کلورائڈ اور امونیم ہائڈراکسائیڈ سے بنائے گئے بفر محلول کے لیے مساوات (A-4) مندرجہ ذیل ہو جائے گی۔

$$pH = 9.25 + \log\frac{[\text{Conjugate acid}, BH^+]}{[\text{Base}, B]}$$

بفر محلول کی pH قدر ڈائی لیوشن سے متاثر نہیں ہوتی ہے کیونکہ لوگارتمی رکن کی تحت نسبت میں کوئی تبدیلی نہیں آتی۔